

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :C07D 203/26, A61K 31/445, 31/50, G02F  
1/35

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/26186**(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

29. August 1996 (29.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/00669

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Februar 1996 (16.02.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 06 230.2	23. Februar 1995 (23.02.95)	DE
195 17 881.5	16. Mai 1995 (16.05.95)	DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):  
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
Brünigstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

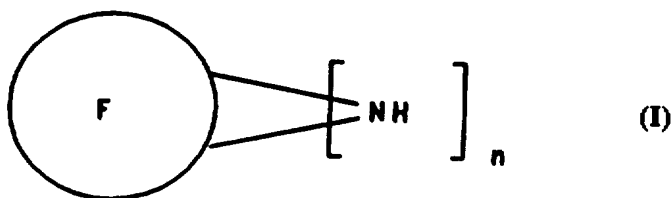
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MATTAY, Jochen [DE/DE];  
Rottkamp 1, D-48341 Altenberge (DE). AVERDUNG, Jo-  
hannes [DE/DE]; Lindenallee 20, D-24105 Kiel (DE).  
LUFTMANN, Heinrich [DE/DE]; Meisenstrasse 7, D-48329  
Havixbeck (DE). SCHLACHTER, Ingo [DE/DE]; Kamper-  
feld 97, D-45133 Essen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT,  
BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE).

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.*

(54) Title: AZAFULLERENES, METHOD FOR PRODUCING THEM AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: AZAFULLERENE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VERWENDUNG



(57) Abstract

The invention pertains to a fullerene derivative of formula (I), wherein F is a fullerene radical of the formula  $C_{20+2m}$ , with  $m = 2$  to 100, and/or a fullerene adduct thereof, and n is a natural number from 1 to  $10+m$ , with  $m = 2$  to 100; to a method for producing it, and to its use.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Fullerenderivat der Formel (I), worin die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben: F: ein Fullerenrest der Formel  $C_{20+2m}$  mit  $m = 2$  bis 100, und/oder ein Fullerenaddukt davon; n: eine natürliche Zahl von 1 bis  $10+m$ , mit  $m = 2$  bis 100, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Beschreibung****Azafullerene, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung**

Fullerene sind käfigförmige Kohlenstoffallotrope der allgemeinen Formel ( $C_{20+2m}$ ), wobei  $m$  eine natürliche Zahl ist. Sie enthalten zwölf Fünf- sowie beliebig viele, mindestens aber zwei Sechsringe aus Kohlenstoffatomen. Obwohl diese Verbindungsklasse erst 1985 von Kroto und Smalley nachgewiesen wurde (Nature, 1985, 318, 162) und Krätschmer und Huffman erstmals 1990 über die Darstellung makroskopischer Mengen an  $C_{60}$  berichteten (Nature 1990, 347, 354), sind solche Verbindungen sehr schnell auf ein breites Interesse gestoßen und wurden innerhalb kürzester Zeit Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten (siehe z.B. G.S. Hammond, V.J. Kuck (Editors), Fullerenes, American Chemical Society, Washington DC 1992 und Accounts of Chemical Research, Märzausgabe 1992).

Da man ein hohes Potential dieser Stoffklasse, beispielsweise im Bereich der Optoelektronik und der Wirkstoffforschung erwartet, wurden bereits umfangreiche Untersuchungen zur gezielten Derivatisierung, insbesondere von  $C_{60}$  und  $C_{70}$ , unternommen (siehe z.B. R. Taylor, D.R.M. Walton, Nature 1993, 363, 685 und A. Hirsch, Angew. Chem. 1993, 105, 1189). In verschiedenen Derivatisierungsversuchen gelang es, definierte Monoaddukte von  $C_{60}$  zu isolieren.

Cyclopropanderivate wurden beispielsweise durch die Umsetzung von Fullerenen in 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Diazomethanderivaten unter Stickstoffeliminierung (siehe z.B. F. Wudl et al., Acc. Chem. Res. 1992, 25, 157 und F. Diederich et al., Helv. Chem. Acta 1993, 76, 1231), in [2 + 1] Carbenadditionen mit nucleophilen Glycosylidencarbenen (siehe z.B. A. Vasella et al., Angew. Chem. 1992, 104, 1388) und durch Umsetzung mit stabilisierten

$\alpha$ -Halocarbanionen (z.B. C. Bingel, Chem. Ber. 1993, 126, 1957) erhalten.

Erste Beispiele für die den Cyclopropanderivaten entsprechenden Stickstoffheterocyclen wurden beschrieben. So erhält man bei der thermisch aktivierten Umsetzung von  $C_{60}$  mit Benzyl- und Alkoxy-methylen-aziden 5-6-Ring Azafulleroide (M. Prato, Q. Chan Li, F. Wudl, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 1148). 6-6-Ring Fullerenaziridine mit Carbamatstruktur werden durch die thermisch aktivierte Umsetzung von  $C_{60}$  mit Azidoameisensäureestern dargestellt (T. Ishida, K. Tanaka, T. Nogami, Chem. Lett. 1994, 561; N.R. Banks et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 1365).

Während Ishida et al. das von ihnen hergestellte 6-6-Ring Fullerenaziridin-Derivat mit Carbamatstruktur nach 8 Stunden in siedendem ortho-Dichlorbenzol ohne Veränderungen zurückerhalten, beschreiben Banks et al., daß das von ihnen untersuchte 6-6-Ring Fullerenaziridin mit Carbamatstruktur durch Refluxieren in Tetrachlorethan zu einem Fulleren-4,5-oxazol isomerisiert.

Die Bildung von Aziridinen aus Olefinen mit verschiedenen Reagenzien, wie die direkte Nitrenaddition an Olefine oder die 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden an Olefine, gefolgt von der Zersetzung des intermediär gebildeten Triazols, ist bekannt (J. E.G. Kemp, Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 7, Hrsg.: B.M. Trost, J. Fleming, Pergamon Press, Oxford, 1991, 469).

Bekannt ist auch die mit Säure durchgeführte Spaltung der N-tert.-Butyloxycarbonyl-Gruppe (siehe z.B. T.W. Greene in Protective Groups in Organic Synthesis, 1981, Wiley & Son S. 232).

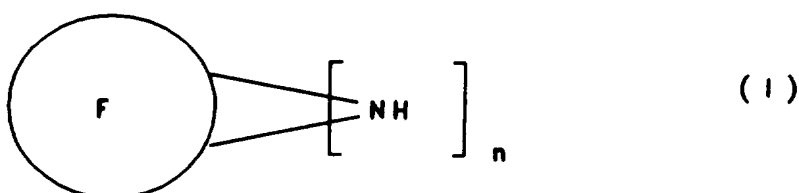
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Fullerenderivate mit interessanten Eigenschaften für den Einsatz in der Optoelektronik und der Wirkstoffforschung sowie einfache Verfahren zu deren Herstellung zu finden.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich Azafullerene unter milden

Bedingungen durch Spaltung eines eine N-tertiär-Butyloxycarbonyl-Gruppe tragenden Fullerenderivates erhalten lassen.

Desweiteren wurde überraschend gefunden, daß diese Azafullerene sich in die entsprechenden Kohlenstoff-ärmeren Stickstoffheterofullerene umwandeln lassen. Weiterhin konnte gezeigt werden (s. Beispiel 4), daß sich die Azafullerene zu neuen Fullerenderivaten umsetzen lassen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Fullerenderivat mit Aziridinstruktur der Formel I



worin die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben:

- F: ein Fullerenrest der Formel  $C_{20+2m}$  mit  $m = 2$  bis 100 und/oder ein Fullerenaddukt davon; und  
 n: eine natürliche Zahl von 1 bis  $10 + m$ .

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

- F: ein Fullerenrest der Formel  $C_{20+2m}$  mit  $m = 20, 25, 28$  und/oder 29 und/oder ein Fullerenaddukt davon; und  
 n: eine natürliche Zahl von 1 bis  $10 + m$ .

Der Stickstoff ist dabei über eine vormalige 5-Ring-5-Ring Doppelbindung an den Fulleren-Grundkörper angebunden.

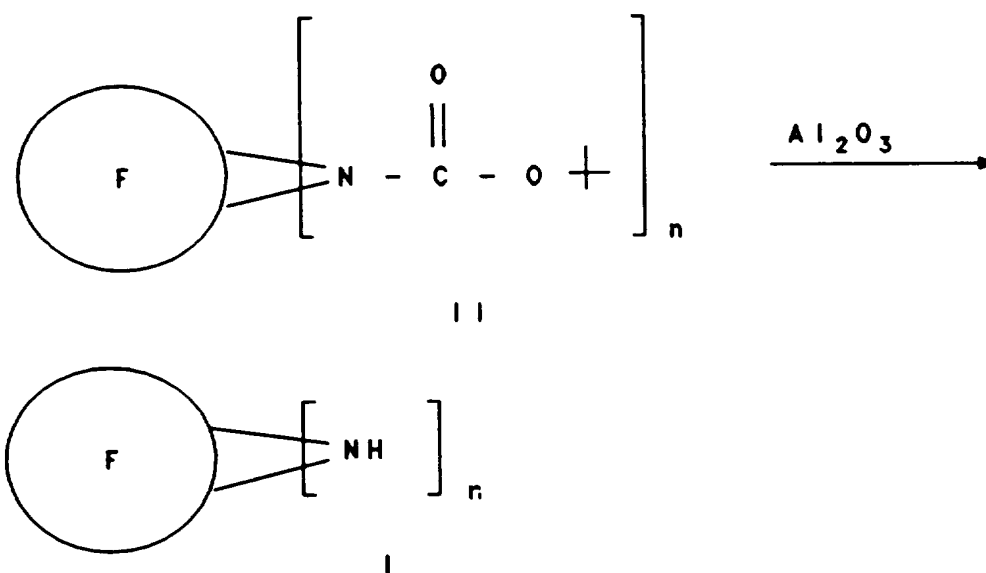
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

F: ein Fullerenrest  $C_{60}$  und/oder  $C_{70}$  und/oder ein Fullerenaddukt davon; und  
 n: eine natürliche Zahl von 1 bis 6.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben:

F:  $C_{60}$   
 n: 1 oder 2.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Fullenderivaten der Formel I, bei dem man ein Fullenderivat der Formel II, an neutralem Aluminiumoxid in einem unpolaren Lösungsmittel zu I umsetzt:



Als unpolares Lösungsmittel können eine Vielzahl von Lösungsmitteln eingesetzt werden, bevorzugt werden jedoch aromatische Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, Benzol und/oder Chlorbenzol verwendet. Besonders bevorzugt ist Toluol.

Aluminiumoxid wird bevorzugt in der neutralen Form eingesetzt. Neben dem pH-Charakter kann auch die Aktivität des Aluminiumoxides eine Rolle spielen. Prinzipiell können aber alle im Handel erhältlichen Aluminiumoxide verwendet werden.

Die oben genannte Umsetzung kann in einem Temperaturbereich von -78 bis 110°C erfolgen. Bevorzugt ist jedoch eine Umsetzungstemperatur im Bereich von 0 bis 50°C, besonders bevorzugt Raumtemperatur.

Die Umsetzung kann dabei in allen dem Fachmann bekannten und für diese Umsetzung geeigneten Vorrichtungen durchgeführt werden. Besonders bevorzugt findet die Umsetzung auf einer Säule geeigneter Größe statt.

Die Verbindungen der Formel II sind beispielsweise zugänglich durch die Umsetzung von Fulleren oder Fullerenaddukten mit tert.-Butyloxycarbonylazid unter thermischen Bedingungen (T. Ishida et al., Chem. Lett. 1994, 561; N.R. Banks et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 1365).

Als Fullerene werden bevorzugt reines C<sub>60</sub> und/oder C<sub>70</sub> eingesetzt aber auch Rohfullerene, die als Hauptkomponenten ein Gemisch aus C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> enthalten. Es können aber auch alle anderen bekannten Fullerene bzw. Fullerenaddukte eingesetzt werden.

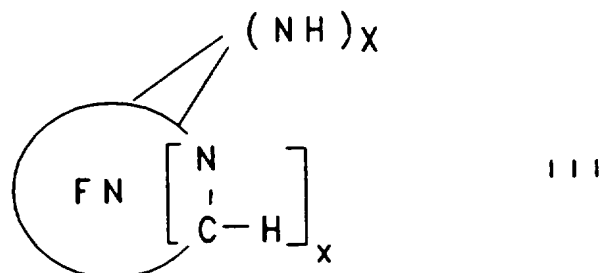
Die Fullerene können durch Herstellung von Fullerenruß im Lichtbogenverfahren mit anschließender Extraktion mit einem unpolaren, organischen Lösungsmittel, wie z.B. in der WO 92/04279 beschrieben, als Rohfulleren gewonnen werden. Die weitere Feinauftrennung kann säulenchromatographisch erfolgen.

Die eingesetzten Fullerene sind zum Teil auch Handelsprodukte.

Fullerenaddukte lassen sich durch Addition verschiedener Reagenzien an die Doppelbindungen der Fullerene erhalten (siehe z.B. R. Taylor, D.R.M. Walton, Nature 363 (1993) 685 und A. Hirsch, Angew. Chem. 105 (1993) 11).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind beispielsweise in der Optoelektronik und in der Wirkstoffforschung oder als Bausteine für die Synthese neuer Fullerenderivate einsetzbar.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Stickstoffheterofullerenderivate der Formel III



worin die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben:

FN: ein Fullerenrest der Formel  $\text{C}_{20+2m-x}\text{N}_x$  mit  $m = 2$  bis 100 und/oder ein Fullerenaddukt davon;

$x$ : eine natürliche Zahl von 1 bis  $10+m$ .

$X$ : eine ganze Zahl von 0 bis  $10+m$ , vorausgesetzt, daß  $x+X \leq 10+m$  ist.

Der X-Stickstoff ist dabei über eine vormalige 5-Ring-5-Ring-Doppelbindung an den FN-Grundkörper angebunden.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:



**FN:** ein Fullerenrest der Formel  $C_{20+2m-x}N_x$  mit  $m = 20, 25, 28$  und/oder  $29$  und/oder ein Fullerenaddukt davon;

**x:** eine natürliche Zahl von 1 bis  $10+m$  und

**X:** eine ganze Zahl von 0 bis  $10 + m$ , vorausgesetzt, daß  $x + X \leq 10 + m$  ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

**FN:** ein Fullerenrest  $C_{60-x}N_x$  oder  $C_{70-x}N_x$  und/oder ein Fullerenaddukt davon;

**x:** eine natürliche Zahl von 1 bis  $10 + m$ ;

**X:** eine ganze Zahl von 0 bis  $10 + m$ , vorausgesetzt, daß  $x + X \leq 10 + m$  ist.

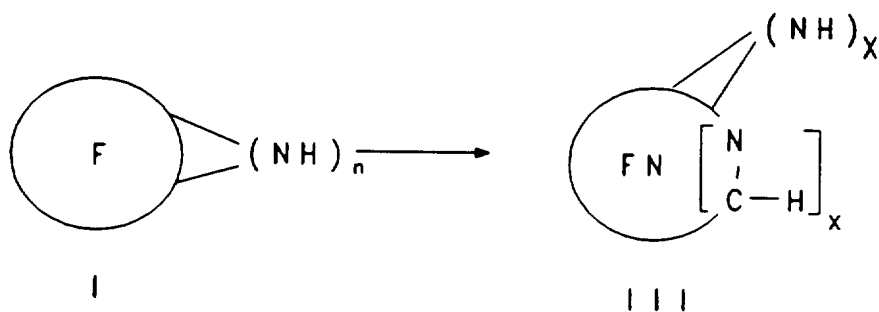
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel III, in denen die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben:

**FN:**  $C_{60-x}N_x$ ,

**x:** 1 oder 2,

X: 0 oder 1 oder 2.

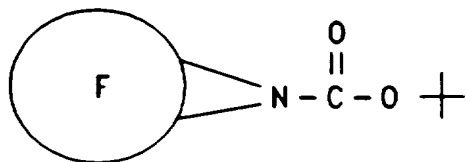
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Stickstoffheterofullerenderivaten der Formel III, bei dem man ein Fullerenderivat der Formel I in einer Ammoniak-Atmosphäre beispielsweise an einem Rheniumheizdraht bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 800°C zu III umsetzt.



Die Erfindung wird durch Beispiele näher erläutert.

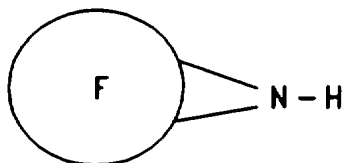
**Beispiel 1****Herstellung eines Fullerenderivates der Formel II**

291 mg (0.4 mmol)  $C_{60}$  werden in 110 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan gelöst und zum Sieden unter Argon als Schutzgas erhitzt. Dann wird eine Lösung von 0.860 mg (6 mmol) t-Butyloxycarbonylazid in 10 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan innerhalb von 5 min zugetropft und noch 30 Minuten erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend bei 90°C und 7 mbar abdestilliert. Der Rückstand wird in ca. 100 ml Toluol gelöst und die Fullerene mit 300 ml Acetonitril ausgefällt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und in Toluol gelöst. Die säulenchromatographische Trennung gelingt mit 350 g Kieselgel 60 (Merck) und einem 1:1 Gemisch aus frisch destilliertem Toluol und n-Hexan. Zunächst erhält man eine lila Fraktion von  $C_{60}$  (138.8 mg) und dann eine weinrote Fullerenadduktfraktion. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 73.1 mg (22 %, 41.5 % bezogen auf umgesetztes  $C_{60}$ ) schwarzbraunes Monoaddukt:

**Beispiel 2****Herstellung eines Fullerenderivates der Formel I**

67 mg (0.08 mmol) des isolierten Monoaddukts (aus Beispiel 1) werden in 30 ml Toluol gelöst und auf eine Säule gefüllt mit 80 g  $Al_2O_3$  N (ICN Alumina N, Akt. I), eingeschlämmt mit Toluol p.a., gegeben. Beim Eluieren mit Toluol beobachtet man eine Adsorption des Fullerenadduktes im oberen Bereich (1.5 cm) der Säule. Eluiert man anschließend mit  $CHCl_3$  p.a. so erhält man eine weinrote Fraktion, von 57 mg (96 %) eines neuen Produktes, das weniger polar als die

Ausgangsverbindungen ist (längere Retentionszeit bei analytischer HPLC: RP 18, Toluol/CH<sub>3</sub>CN 1:1) und bei dem es sich um



handelt.

LDTOF MS (ohne Matrix):  $m/e$  736.5  $\pm$  0.1 % ( $M+H^+$ ), 720.

FD MS:  $m/e$  735 C<sub>60</sub>NH<sup>+</sup>, 720.

<sup>13</sup>C-NMR (90.5 MHz, CS<sub>2</sub>/(D<sub>6</sub>)Aceton 10:1)  $\delta$  = 148.84, 145.58 (br), 145.33, 145.05, 145.00, 144.95, 144.37, 143.65, 143.56, 143.33, 143.10, 142.68, 141.33, 140.01, 80.85 ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CS<sub>2</sub>/(D<sub>6</sub>)Aceton 10:1):  $\delta$  = 6.01 ppm.

FT-IR (KBr): 3265 w, 1427 m, 1186 m, 1177 w, 1041 w, 795 vw, 781 vw, 763 vw, 756 vw, 738 vw, 712, 705 w, 574 w, 565 m, 526 s cm<sup>-1</sup>.

(s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak)

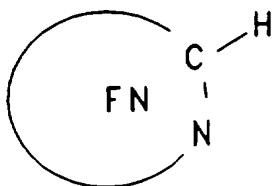
### Beispiel 3

Herstellung eines Stickstoffheterofullerenderivates der Formel III

Das isolierte Produkt aus Beispiel 2 (C<sub>60</sub>NH) wird als toluolische Lösung auf dem Rheniumdraht eines DCI-Einlaßsystems zunächst vom Lösungsmittel befreit und dann in ein Massenspektrometer (Finnigen-MAT 8230) eingebracht. Der Rheniumdraht wird dann innerhalb von 60 Sekunden auf etwa 700°C erhitzt. Dabei werden massenspektroskopisch in Gegenwart von Ammoniak die folgenden Kationen und Radikalkationen beobachtet:

C<sub>60</sub><sup>+</sup>, [C<sub>60</sub>H]<sup>+</sup>, C<sub>59</sub>NH<sup>+</sup>• und C<sub>59</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>

und zwar im Verhältnis 9/4/6/4. Die beiden C<sub>59</sub>-Kationen entsprechen folgender Verbindung:

**Beispiel 4**

Synthese von (+)-(1S)-Menthyloxycarbonylaziridino[60]fulleren durch nucleophile Substitution von  $C_{60}NH$  mit (+)-Chlorameisensäure-(1S)-menthylester

30 mg (0.04 mmol)  $C_{60}NH$  und ein Überschuß von 264 mg (1,21 mmol) (+)-Chlorameisensäure-(1S)-menthylester wurden in einer Lösung aus 20 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan und 4 ml Pyridin gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle per analyt. HPLC (LiChrosorb RP 187  $\mu m$ , 25x4 mm, Toluol/Acetonitril 1:1, UV-Detektion bei 300 nm) zeigte einen vollständigen Umsatz zu einer neuen Verbindung mit größerer Retentionszeit. Die Lösung wurde zur Trockne eingengt (bei RT, 0,04 mbar) und in Toluol aufgenommen. Die Fullerene wurden mit Acetonitril ausgefällt und abfiltriert. Der Rückstand wurde in Toluol gelöst (weinrote Lösung) und über 50 g Kieselgel (0,06-0,2  $\mu m$ ) mit einem 1:1 Gemisch aus Toluol und n-Hexan chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man 30 mg leicht verunreinigtes Rohprodukt. Zur weiteren Reinigung wurden die Fullerene nochmals ausgefällt (mit Ethanol aus toluolischer Lösung), der Niederschlag abfiltriert und über 150 g Kieselgel mit Toluol/n-hexan 1:1 chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 15,1 mg (40 %) braunes Monoaddukt: (+)-(1S)-Menthyloxycarbonylaziridino[60]fulleren.

Pos. FAB-MS mit Nitrobenzylalkohol: m/z: 918, 917 ( $M^+$ ), 780, 736, 720.

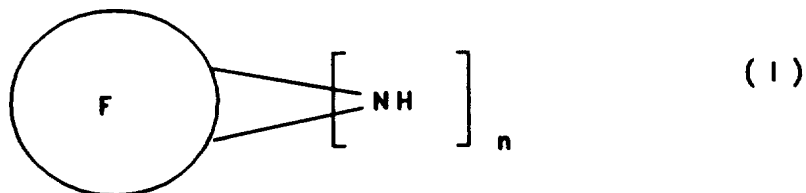
$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $(D_2)$ -1,1,2,2-Tetrachlorethan)  $\delta$  = 155.93 (C=O), 145.01,

145.00, 144.91, 144.90, 144.64, 144.58, 144.31, 144.29, 144.18, 143.78, 143.56, 143.55, 143.53, 143.51, 142.94, 142.91, 142.54, 141.97, 141.88, 140.94, 140.80, 139.74, 80.84, 79.40, 46.86, 40.72, 34.00, 31.45, 25.98, 23.13, 21.97, 20.71, 16.03 ppm.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{D}_2$ )-1.1.2.2-Tetrachlorethan)  $\delta$  = 4.88 (dt, 1H), 2.26 (m, 1H), 2.14 (m, 1H), 1.74 (m, 2H), 1.65-1.45 (m, 2H), 1.30-1.15 (m, 2H), 1.09 (m, 1H), 0.98 (d, 3H), 0.93 (d, 3H), 0.85 (d, 3H) ppm.

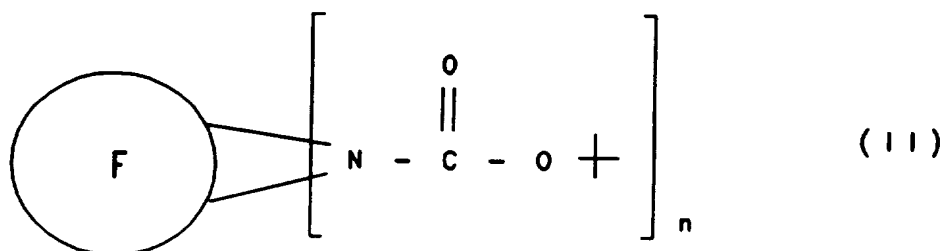
FT-IR (KBr): 2917m, 1738s, 1516s, 1428m, 1263m, 1232s, 526s  $\text{cm}^{-1}$ .

UV-Vis in Dichlormethan  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 255 (92000), 322 (27000), 410 (3600), 421 (2500) nm

**Patentansprüche:****1. Fullerenderivat der Formel I**

worin die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

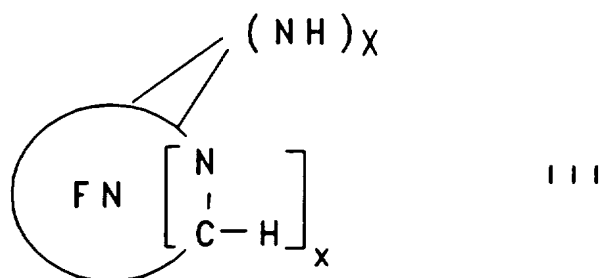
- F: ein Fullerenrest der Formel  $\text{C}_{20+2m}$  mit  $m = 2$  bis 100, und/oder ein Fullerenaddukt davon;
- n: eine natürliche Zahl von 1 bis  $10 + m$ .
2. Fullerenderivat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- F: ein Fullerenrest der Formel  $\text{C}_{20+2m}$  mit  $m = 20, 25, 28$  und/oder 29 und/oder ein Fullerenaddukt davon; und
- n: eine natürliche Zahl von 1 bis  $10 + m$ .
3. Fullerenderivat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- F: ein Fullerenrest  $\text{C}_{60}$  und/oder  $\text{C}_{70}$ , und/oder ein Fullerenaddukt davon; und
- n: eine natürliche Zahl von 1 bis 6 ist.
4. Fullerenderivat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
- F:  $\text{C}_{60}$  und n: 1 oder 2 ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Fullerenderivats der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Fullerenderivat der Formel II,



wobei F und n die oben genannten Bedeutungen haben, in einem unpolaren Lösungsmittel an Aluminiumoxid umgesetzt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man neutrales Aluminiumoxid einsetzt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel Toluol einsetzt.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Raumtemperatur durchführt.
9. Verwendung der Fullerenderivate der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung optoelektronischer Bauteile oder zur Herstellung von Wirkstoffen.

## 10. Stickstoffheterofullerenderivate der Formel III



worin die Symbole und Indices folgende Bedeutung haben:

- FN: ein Fullerenrest der Formel  $\text{C}_{20+2m-x}\text{N}_x$  mit  $m = 2$  bis 100, und/oder ein Fullerenaddukt davon;
- x: eine natürliche Zahl von 1 bis  $10+m$ , und
- X: eine ganze Zahl von 0 bis  $10+m$ , vorausgesetzt, daß  $x+X \leq 10+m$  ist.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/00669

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D203/26 A61K31/445 A61K31/50 G02F1/35

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	SYNTH. MET. (1996), 77(1-3), 77-80 CODEN: SYMEDZ;ISSN: 0379-6779, February 1996, XP000573578 BANKS, MALCOLM R. ET AL: "Chemical transformations on the [60]fullerene framework via aziridination processes" Schema 2	1-4
P,X	--- TETRAHEDRON (1995), 51(25), 6977-82 CODEN: TETRAB;ISSN: 0040-4020, 19 June 1995, XP002006040 AVERDUNG, JOHANNES ET AL: "Aza-dihydro[60]fullerene in the gas phases. A mass-spectrometric and quantum-chemical study" see the whole document --- -/-	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☐ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June 1996

Date of mailing of the international search report

28.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kissler, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/00669

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (1995), (8), 885-6 CODEN: JCCCAT;ISSN: 0022-4936, 21 April 1995, XP002006041 BANKS, MALCOLM R. ET AL: "Aziridino[2',3':1,2][60]fullerene" see the whole document ---	1-4
P,X	TETRAHEDRON LETT. (1995), 36(17), 2957-8 CODEN: TELEAY;ISSN: 0040-4039, 24 April 1995, XP000572641 AVERDUNG, JOHANNES ET AL: "Synthesis of 1,2-(2,3-dihydro-1H-azirino)-[60]fullerene , the parent fulleroaziridine" see the whole document ---	1-4
P,X	ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL. (1995), 34(20), 2257-9 CODEN: ACIEAY;ISSN: 0570-0833, 3 November 1995, XP000572674 LAMPARTH, IRIS ET AL: "C59N+ and C69N+: isoelectronic heteroanalogues of C60 and C70" see the whole document ---	10
P,X	SCIENCE (WASHINGTON, D. C.) (1995), 269(5230), 1554-6 CODEN: SCIEAS;ISSN: 0036-8075, 15 September 1995, XP000572695 HUMMELEN, JAN C. ET AL: "Isolation of the heterofullerene C59N as its dimer (C59N)2" see the whole document ---	10
P,X	CHEM. PHYS. LETT. (1995), 242(6), 580-4 CODEN: CHPLBC;ISSN: 0009-2614, 1 September 1995, XP000573573 BUEHL, MICHAEL: "C54N6, a potentially aromatic molecule" see the whole document ---	10
X	J. PHYS. CHEM. (1995), 99(7), 1818-19 CODEN: JPCHAX;ISSN: 0022-3654, 16 February 1995, XP000573478 YU, RONGQING ET AL: "Simultaneous Synthesis of Carbon Nanotubes and Nitrogen-Doped Fullerenes in Nitrogen Atmosphere" see the whole document --- -/--	10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/00669

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>INDIAN J. CHEM., SECT. A: INORG., BIO-INORG., PHYS., THEOR. ANAL. CHEM. (1992), 31A(5, SPEC. COMB. ISSUE FULLERNESS), F27-F31 CODEN: ICACEC, May 1992, XP000573474 RAO, C. N. R. ET AL: "Nitrogen derivatives of C60 and C70 fullerenes: interaction of fullerenes with nitrogen in gas phase and with amines in solution phase" see table 1</p> <p>---</p>	10
A	<p>ADVANCED MATERIALS, vol. 5, no. 12, 1 December 1993, pages 930-934, XP000415073 HENARI F Z ET AL: "LOW POWER NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF C60 AND C70 FULLERENE SOLUTIONS" see the whole document</p> <p>---</p>	9
A	<p>PROCEEDINGS OF THE QUANTUM ELECTRONICS AND LASER SCIENCE CONFERENCE, BALTIMORE, MAY 2 - 7, 1993, vol. 12, 2 May 1993, INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS, page 60/61 XP000398105 LINDEL J R ET AL: "NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF THE FULLERENES IN THE NEAR-INFRARED AND VISIBLE REGIONS" see the whole document</p> <p>---</p>	9
A	<p>ADVANCED MATERIALS FOR OPTICS AND ELECTRONICS, vol. 4, no. 6, 1 November 1994, pages 413-416, XP000484102 HENARI F Z ET AL: "NEARLY RESONANT THIRD-ORDER OPTICAL NON-LINEARITY IN C60 CAST FILMS" see the whole document</p> <p>---</p>	9
P,X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 9, 26 February 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 117014, AVERDUNG, J. ET AL.: "Exohedral Functionalisation of Fullerenes by [2+3] and [2+1] Cycloaddition Reactions." XP002006042 see abstract &amp; PROC. - ELECTROCHEM. SOC. 1995, 95-10 (PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON RECENT ADVANCES IN THE CHEMISTRY AND PHYSICS OF FULLERENE AND RELATED MATERIALS, 1995), pages 1164-1178,</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1-8,10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/EP 96/00669

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>J. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 115, no. 3, 10 February 1993, pages 1148-1150, XP000572649 F. WUDL ET. AL.: "Addition of Azides to C60" see the whole document -----</p>	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00669

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D203/26 A61K31/445 A61K31/50 G02F1/35

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	SYNTH. MET. (1996), 77(1-3), 77-80 CODEN: SYMEDZ;ISSN: 0379-6779, Februar 1996, XP000573578 BANKS, MALCOLM R. ET AL: "Chemical transformations on the [60]fullerene framework via aziridination processes" Schema 2	1-4
P,X	TETRAHEDRON (1995), 51(25), 6977-82 CODEN: TETRAB;ISSN: 0040-4020, 19.Juni 1995, XP002006040 AVERDUNG, JOHANNES ET AL: "Aza-dihydro[60]fullerene in the gas phases. A mass-spectrometric and quantum-chemical study" siehe das ganze Dokument	1-10

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

### \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18.Juni 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28.06.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kissler, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (1995), (8), 885-6 CODEN: JCCCAT;ISSN: 0022-4936, 21.April 1995, XP002006041 BANKS, MALCOLM R. ET AL: "Aziridino[2',3':1,2][60]fullerene" siehe das ganze Dokument ---	1-4
P,X	TETRAHEDRON LETT. (1995), 36(17), 2957-8 CODEN: TELEAY;ISSN: 0040-4039, 24.April 1995, XP000572641 AVERDUNG, JOHANNES ET AL: "Synthesis of 1,2-(2,3-dihydro-1H-azirino)-[60]fullerene , the parent fulleroaziridine" siehe das ganze Dokument ---	1-4
P,X	ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL. (1995), 34(20), 2257-9 CODEN: ACIEAY;ISSN: 0570-0833, 3.November 1995, XP000572674 LAMPARTH, IRIS ET AL: "C59N+ and C69N+: isoelectronic heteroanalogs of C60 and C70" siehe das ganze Dokument ---	10
P,X	SCIENCE (WASHINGTON, D. C.) (1995), 269(5230), 1554-6 CODEN: SCIEAS;ISSN: 0036-8075, 15.September 1995, XP000572695 HUMMELEN, JAN C. ET AL: "Isolation of the heterofullerene C59N as its dimer (C59N)2" siehe das ganze Dokument ---	10
P,X	CHEM. PHYS. LETT. (1995), 242(6), 580-4 CODEN: CHPLBC;ISSN: 0009-2614, 1.September 1995, XP000573573 BUEHL, MICHAEL: "C54N6, a potentially aromatic molecule" siehe das ganze Dokument ---	10
X	J. PHYS. CHEM. (1995), 99(7), 1818-19 CODEN: JPCHAX;ISSN: 0022-3654, 16.Februar 1995, XP000573478 YU, RONGQING ET AL: "Simultaneous Synthesis of Carbon Nanotubes and Nitrogen-Doped Fullerenes in Nitrogen Atmosphere" siehe das ganze Dokument --- -/--	10

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>INDIAN J. CHEM., SECT. A: INORG.,            BIO-INORG., PHYS., THEOR. ANAL. CHEM.            (1992), 31A(5, SPEC. COMB. ISSUE            FULLERNESS), F27-F31 CODEN: ICACEC,            Mai 1992, XP000573474            RAO, C. N. R. ET AL: "Nitrogen            derivatives of C60 and C70 fullerenes:            interaction of fullerenes with nitrogen in            gas phase and with amines in solution            phase"            siehe Tabelle 1</p> <p style="text-align: center;">---</p>	10
A	<p>ADVANCED MATERIALS,            Bd. 5, Nr. 12, 1.Dezember 1993,            Seiten 930-934, XP000415073            HENARI F Z ET AL: "LOW POWER NONLINEAR            OPTICAL RESPONSE OF C60 AND C70 FULLERENE            SOLUTIONS"            siehe das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">---</p>	9
A	<p>PROCEEDINGS OF THE QUANTUM ELECTRONICS AND            LASER SCIENCE CONFERENCE, BALTIMORE, MAY 2            - 7, 1993,            Bd. 12, 2.Mai 1993, INSTITUTE OF            ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS,            Seite 60/61 XP000398105            LINDEL J R ET AL: "NONLINEAR OPTICAL            RESPONSE OF THE FULLERENES IN THE            NEAR-INFRARED AND VISIBLE REGIONS"            siehe das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">---</p>	9
A	<p>ADVANCED MATERIALS FOR OPTICS AND            ELECTRONICS,            Bd. 4, Nr. 6, 1.November 1994,            Seiten 413-416, XP000484102            HENARI F Z ET AL: "NEARLY RESONANT            THIRD-ORDER OPTICAL NON-LINEARITY IN C60            CAST FILMS"            siehe das ganze Dokument</p> <p style="text-align: center;">---</p>	9
P,X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 9,            26.Februar 1996            Columbus, Ohio, US;            abstract no. 117014,            AVERDUNG, J. ET AL.: "Exohedral            Functionalisation of Fullerenes by [2+3]            and [2+1] Cycloaddition Reactions."            XP002006042            siehe Zusammenfassung            &amp; PROC. - ELECTROCHEM. SOC. 1995, 95-10            (PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON RECENT            ADVANCES IN THE CHEMISTRY AND PHYSICS OF            FULLERENE AND RELATED MATERIALS, 1995),            Seiten 1164-1178,</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-8,10

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	J. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 115, Nr. 3, 10. Februar 1993, Seiten 1148-1150, XP000572649 F. WUDL ET. AL.: "Addition of Azides to C60" siehe das ganze Dokument -----	1-10